

ANTIREFLECTIVE COMPOSITION FOR A DEEP ULTRAVIOLET PHOTORESIST

Publication number: JP2002530696 (T)

Publication date: 2002-09-17

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- International: G03F7/11; G03F7/09; H01L21/027; G03F7/11; G03F7/09; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/11; H01L21/027

- European: G03F7/09A

Application number: JP20000582851T 19991109

Priority number(s): WO1999EP08571 19991109; US19980195057 19981118

Also published as:

WO0029906 (A2)

WO0029906 (A3)

US6114085 (A)

TW223128 (B)

EP1131678 (A2)

Abstract not available for JP 2002530696 (T)

Abstract of corresponding document: WO 0029906 (A2)

The present invention relates to a novel antireflecting coating composition, where the composition comprises a polymer, thermal acid generator and a solvent composition. The invention further comprises processes for the use of such a composition in photolithography. The composition strongly absorbs radiation ranging from about 130 nm (nanometer) to about 250 nm.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-530696

(P2002-530696A)

(43)公表日 平成14年9月17日 (2002.9.17)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 3 F 7/11
H 0 1 L 21/027

識別記号
5 0 3

F I
G 0 3 F 7/11
H 0 1 L 21/30

5 0 3 2 H 0 2 5
5 0 2 R 5 F 0 4 6
5 7 4

マーク (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁)

(21)出願番号 特願2000-582851(P2000-582851)
(86) (22)出願日 平成11年11月9日(1999.11.9)
(85)翻訳文提出日 平成13年5月17日(2001.5.17)
(86)国際出願番号 PCT/EP99/08571
(87)国際公開番号 WO00/29906
(87)国際公開日 平成12年5月25日(2000.5.25)
(31)優先権主張番号 09/195, 057
(32)優先日 平成10年11月18日(1998.11.18)
(33)優先権主張国 米国(US)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR, SG

(71)出願人 クラリアント・インターナショナル・リミテッド
スイス国、CH-4132 ムッテンツ 1,
ロートハウスストラーゼ、61
(72)発明者 バドナマパン・ムニラツナ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州
08822、フレミントン、サレム・コート、
104
(72)発明者 ダムメル・ラルフ・アール
アメリカ合衆国、ニュージャージー州
08822、フレミントン、クイムピー・レイ
ン、8
(74)代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 深紫外線フォトレジスト用の反射防止膜用コーティング組成物

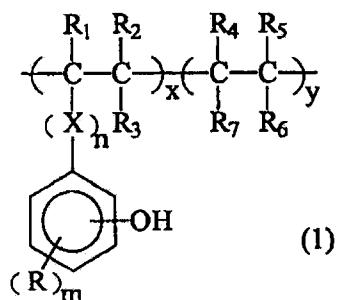
(57)【要約】

本発明は、ポリマー、熱酸発生剤及び溶剤組成物を含む、新規の反射防止膜用コーティング組成物に関する。更に本発明は、フォトリソグラフィにこのような組成物を使用するための方法も含む。この組成物は約130nm(ナノメータ)～約250nmの範囲の放射線を強く吸収する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 以下の構造

【化 1】



〔式中、

Xは、CO₂、OまたはSO₂であり、そしてnは0または1であり、xは整数であり、そしてyは0または整数であり、但しnが0の時は、yは整数であり

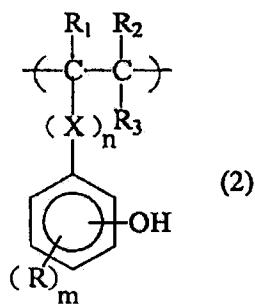
、Rは、水素、ハロゲン、ニトロ、アルキル(C₁~C₄)、アルコキシ(C₁~C₄)またはエステル(C₁~C₄)であり、そしてmは1~4であり、

R₁~R₇は、互いに独立して、水素、ハロゲン、アルキル(C₁~C₄)、脂環式基、アルコキシ(C₁~C₄)、エステル(C₁~C₄)、CO₂、(アルキル)OH、CO₂(アルキル)COCH₂COCH₃であり、ここで更にR₇及びR₆は一緒になって、飽和した環または無水物を形成する]

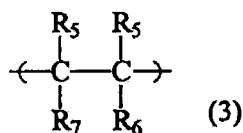
を有するポリマー、架橋剤、熱酸発生剤及び溶剤を含む、フォトレジストのための反射防止膜を作るのに有用な組成物。

【請求項 2】 ポリマーが、以下の構造(2)を有する少なくとも一種のフェノール性繰返し単位と、以下の構造(3)を有する少なくとも一種の非芳香族性繰返し単位を含む、請求項 1の組成物。

【化 2】



【化3】



【式中、

XはCO₂、OまたはSO₂であり、そしてnは0または1であり、

Rは、水素、ハロゲン、ニトロ、アルキル(C₁~C₄)、アルコキシ(C₁~C₄)またはエステル(C₁~C₄)であり、mは1~4であり、

R₁~R₈は、互いに独立して、水素、ハロゲン、アルキル(C₁~C₄)、脂環式基、アルコキシ(C₁~C₄)、エステル(C₁~C₄)、CO₂、(アルキル)OH、CO₂(アルキル)COCH₂COCH₃であり、更にここで、R₇及びR₈は一緒になって、飽和の環または無水物を形成する】

【請求項3】 反射防止膜の吸光パラメータ(k)が、フォトレジストが感度を示す波長において0.3~0.7である、請求項1の組成物。

【請求項4】 非芳香族性単位が、コポリマーの少なくとも約35モル%を構成する、請求項2の組成物。

【請求項5】 架橋剤が、メラミン類、メチロール類、グリコルリル類、ヒドロキシアルキルアミド類、エポキシ樹脂、エポキシアミン樹脂、ブロックドイソシアネート類及びジビニルモノマーから選択される、請求項1の組成物。

【請求項6】 熱酸発生剤が、ニトロベンジルトシレート類、ニトロベンジルベンゼンスルホネート類及びフェノール性スルホネート類から選択される、請求項1の組成物。

【請求項 7】 热酸発生剤が90°Cを超える温度で活性化される、請求項1の組成物。

【請求項 8】 热酸発生剤が150 °Cを超える温度で活性化される、請求項1の組成物。

【請求項 9】 热酸発生剤が190 °Cを超える温度で活性化される、請求項1の組成物。

【請求項 10】 溶剤が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン及びガムマブチロラクトンから選択される、請求項1の組成物。

【請求項 11】 ポリマーが、ポリ(ヒドロキシスチレン-メチルメタクリレート)、ポリ(ヒドロキシフェニルメタクリレート-メチルメタクリレート)、ポリ(ヒドロキシフェニルメタクリレート)及びこれらの混合物から選択される、請求項1の組成物。

【請求項 12】 フォトレジストが、130nm ~220nm の範囲の波長に対し感度のあるものである、請求項1の組成物。

【請求項 13】 フォトレジストが、非芳香族系ポリマー、光活性化合物及びフォトレジスト溶剤を含む、請求項1の組成物。

【請求項 14】 ポリヒドロキシスチレン、ノボラック、ポリアリレート及びポリメチルメタクリレートから選択される他のポリマーを更に含む、請求項1の組成物。

【請求項 15】 他のポリマーの量が全固形物の50重量%未満である、請求項14の組成物。

【請求項 16】 平滑化剤、染料及び粘着性促進剤から選択される添加物を更に含む、請求項1の組成物。

【請求項 17】 請求項1の反射防止膜用コーティング組成物の層を有し、かつ非芳香族系ポリマー、光活性化合物及びフォトレジスト溶剤を含むフォトレジストの塗膜を上記層の上に有する基体を含む物品。

【請求項 18】

- a) 請求項1の反射防止膜用コーティング組成物で基体をコーティングし、そしてこれをベーク処理し、
- b) この反射防止膜の上にフォトレジスト膜をコーティングし、そしてこれをベーク処理し、
- c) 上記フォトレジストを像様露光し、
- d) このフォトレジスト中の像を現像し、
- e) 場合によっては、上記の露光段階の後に基体をベーク処理する、ことを含む、像形成方法。

【請求項19】 フォトレジストが、130nm～220nmの範囲の波長で像様露光される、請求項18の方法。

【請求項20】 フォトレジストが、非芳香族系ポリマー、光活性化合物及びフォトレジスト溶剤を含む、請求項18の方法。

【請求項21】 反射防止膜を、90°Cを超える温度でベーク処理する、請求項18の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【背景】

本発明は、新規の反射防止膜用コーティング組成物、及び反射性の基体とフォトトレジスト膜との間に該新規反射防止膜用コーティング組成物の薄い層を作ることによって、イメージプロセッシングに上記組成物を使用することに関する。この組成物は、フォトリソグラフィ技術、特に深紫外線(deep ultraviolet radiation)を必要とするフォトリソグラフィ技術による半導体デバイスの製造に特に有用である。

【0002】

フォトトレジスト組成物は、コンピュータチップ及び集積回路の製造など、微細化された電子部品を製造するためのマイクロリソグラフィプロセスに使用される。一般的に、これらのプロセスでは、先ず、フォトトレジスト組成物のフィルムの薄い塗膜を、集積回路の製造に使用されるシリコンウェハなどの基体材料に塗布する。次いで、このコーティングされた基体をペーク処理して、フォトトレジスト組成物中の溶剤を蒸発させ、塗膜を基体上に定着させる。次に、この基体のコーティングされそしてペーク処理された表面を像様露光に付す。

【0003】

この露光処理は、コーティングされた表面の露光された領域において化学的な変化を引き起こす。可視光、紫外線(UV)、電子ビーム及びX線の放射エネルギーが、現在、マイクロリソグラフィプロセスで通常使用されている放射線種である。この像様露光の後、このコーティングされた基体を現像剤溶液で処理して、フォトトレジストの露光された領域もしくは露光されていない領域を溶解除去する。

【0004】

半導体デバイスは微細化される傾向にあり、そのため、このような微細化に伴う問題を解決するために、より一層短い波長の放射線に対し感度を示す新しいタイプのフォトトレジストが使用されており、また更に、精巧なマルチレベルシステムも採用されている。

【0005】

1/4 ミクロン未満の大きさの图形の像をパターン生成するためには、高解像度で、化学增幅型の深紫外線(100~300nm)ポジ及びネガ型フォトレジストを利用することができる。微細化に大きな進展をもたらした二つの主要な深紫外線(UV)露光技術があり、すなわちこれは248nm 及び193nm の放射線を放つレーザーである。このようなフォトレジストの例は、米国特許第4,491,628 号、米国特許第5,350,660 号、欧州特許出願公開第794458号及び英国特許出願公開第2320718 号に記載されている。なおこれらの特許の内容はここに掲載されたものとする。248nm 用のフォトレジストは、典型的には、置換されたポリヒドロキシスチレン及びそのコポリマーに基づく。一方、193nm 露光用のフォトレジストは、芳香族物質がこの波長の光を通さないため非芳香族系のポリマーを必要とする。それゆえ、芳香族系物質を使用しないことによるエッチングに対する耐性の損失分を補うために、一般的に、このポリマーには脂環式炭化水素が組み込まれる。更に、低波長では、基体からの反射が、フォトレジストのリソグラフィ性能にとって益々有害なものとなる。それゆえ、このような波長においては、反射防止膜が極めて重要なとなる。

【0006】

高反射性の基体からの光の背面反射(back reflection) により生ずる問題を低減するには、フォトリソグラフィに高吸光性の反射防止膜を使用することがより簡単なアプローチの一つである。背面反射による二つの主要な問題は、薄膜干渉効果(thin film interference effects)と反射ノッティング(reflective notching)である。薄膜干渉または定在波は、レジストの厚さが変化することにより生ずるレジスト膜における全光強度の変動によって、微小線幅寸法(critical line width dimensions)を変化させる。反射ノッティングは、多段表面を含む基体上でフォトレジストをパターン生成させる時に酷くなり、フォトレジスト膜中に光が散乱することにより線幅変動が起こり、更に、極端な場合にはフォトレジストが完全に失われた領域さえも生ずる。

【0007】

従来は、これらの反射による問題を解決するためには、着色されたフォトレジストが使用されてきた。しかし、着色されたレジストは、基体からの反射を軽減

はするが、これを実質的に無くすものではないということは一般的に知られている。加えて、着色されたレジストは、起こるかもしれない染料の昇華とレジスト膜中の染料の相容性の無さと相成って、フォトレジストのリソグラフィ性能も低下させる。

【0008】

線幅変動の更なる軽減または排除が必要な場合は、底層反射防止膜の使用が、反射の排除のための最良の解決策を提供する。底層反射防止膜は、フォトレジストの塗布及び露光の前に基体に塗布される。レジストは像様露光されそして現像される。次いで、露光された領域の反射防止膜を、典型的には酸素プラズマによりエッティングし、こうしてレジストパターンが基体に転写される。反射防止膜のエッティング速度は、エッティングプロセスの間にレジスト膜が過度に損失されることなく反射防止膜がエッティングされるよう、フォトレジストと比較して比較的速度いものであるべきである。無機系の反射防止膜には、30 NM の範囲の、TiN、TiON、TiW 及び “スピンドオン (spin-on)” 有機ポリマーなどの膜があり、これらは C. Nolscher et al., Proc. SPIE vol. 1086, p242 (1989); K. Bather, H. Schreiber, Thin solid films, 200, 93, (1991); G. Czech et al., Microelectronic Engineering, 21, P. 51 (1993) に論じられている。無機系の B.A.R.C (底層反射防止膜) は、膜の厚さ、膜の均一性、特殊な塗布装置、レジストを塗布する前の複雑な粘着性促進技術、別途のドライエッティングパターン転写段階、及び除去のためのドライエッティングについて厳密な制御を必要とする。

【0009】

有機系の反射防止膜の方が好ましく、これは、ポリマーコーティング材料に染料を添加することによって調合されている (Proc. SPIE, Vol. 1086 (1989), p. 106)。このような染料がブレンドされたコーティング材料の問題としては、1) 回転塗布の間のポリマーと染料成分との分離、2) レジスト溶剤中への染料のストリッピング及び3) ベーク処理の際のレジストへの熱拡散、などがある。これらの全てが、フォトレジストの性質の劣化を招き、それゆえ好ましい組成物ではない。

【0010】

吸光性の成膜性ポリマーも一つの選択肢である。欧州特許出願公開第583,205号に記載のように、ポリマー性有機反射防止膜用コーティング材料は当業界において公知である。なおこの欧州特許の内容はここに掲載されたものとする。しかし、欧州特許出願公開第583,205号に開示されるこの反射防止膜は、シクロヘキサンノン及びシクロヘキサノンなどの有機溶剤から塗布される。このような有機溶剤を用いて作業することに潜在する危険性のために、反射防止膜用コーティング材料の固形成分が両方とも可溶性でありそして毒性による危険性がより低い溶剤から回転塗布可能な、米国特許第5,652,317号に開示されるような反射防止膜用コーティング組成物が開発された。半導体工業において毒性が低いことが知られている好ましい溶剤は、中でも、プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレンジコールモノメチルエーテル(PGME)及び乳酸エチル(EL)である。上記の好ましい低毒性の溶剤中に可溶性の反射防止膜用コーティング材料を使用することの他の利点は、反射防止膜のエッジビードを除去するのにもこれらと同じ溶剤を使用できること及び何ら付加的な危険性または機器への支出を負う必要がないことである。それは、なぜならばこれらの溶剤はフォトレジストに及びフォトレジストの加工処理にも使用されるからである。従来技術に開示された発明のポリマーは、ポリマーの主鎖から発色団が懸垂しそしてこの一一典型的には芳香族の——発色団が、フォトレジストを露光する436nm、365nm及び248nmなどの波長の放射線を吸収するポリマーである。これらのポリマーは、193nmに感応性のフォトレジストのための反射防止膜として使用した場合には有効ではないことが判明した。このような反射防止性ポリマーは芳香族の性質が非常に強く、それゆえ反射性が強すぎて、吸光体と言うよりはむしろ鏡として作用するものと考えられる。更に、芳香族の性質が強いこれらのポリマーは、193nm露光に使用される新しいタイプの非芳香族系のフォトレジストに対してドライエッティング速度が低すぎるため、像形成及びエッティングに際して有効でない。反射防止膜のドライエッティング速度がこれの上に塗布されたフォトレジストのエッティング速度に近いかもしくはこれより遅いと、フォトレジストパターンは損傷を受けるかまたは基体に正確に転写されない恐れがある。

【0011】

欧洲特許出願公開第542 008 号に開示される反射防止膜用コーティング組成物は、高芳香族性のポリマー、例えばノボラック、ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノールとスチレンもしくはアルファメチルスチレンとのコポリマー、などに基づく。更に、この反射防止膜は、フォトレジストと架橋可能でなければならず、一方ここで、このフォトレジストは、248nm に感光性のポリビニルフェノール樹脂に基づくものである。しかし、この反射防止膜とフォトレジストの高芳香族性並びにノボラック、ポリビニルフェノールなどの低いエッティング速度は、193nm での像形成プロセスには不利である。それゆえ、230nm 未満での露光で有效地に機能する底層反射防止膜を持つ必要がある。

【0012】

本発明の新規反射防止膜は、良好なドライエッティング性を有し、フォトレジストから基体への良好な像転写を可能とし、そしてまた、特に193nm において、反射ノッティング及び線幅変動または定在波を防止する良好な吸光特性を有することが分かった。加えて、反射防止膜とフォトレジスト膜とが互いに混合されることも実質的でない。該反射防止膜用コーティング材料は、良好な溶液安定性をも有し、そして良好な塗膜品質を持った格別薄い膜を形成する。このような薄い膜の形成は、リソグラフィにとって特に有利である。該反射防止膜を像形成プロセスにおいてフォトレジストと共に使用すると、鮮明な像が得られる。

【0013】

【要約】

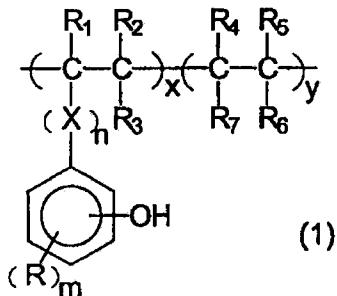
本発明は、コポリマー、熱酸発生剤(thermal acid generator)及び溶剤組成物を含んでなる、フォトレジストと使用するのに適した新規の反射防止膜用コーティング組成物に関する。更に本発明は、このような組成物をフォトリソグラフィに使用する方法も含む。該組成物は、約130nm (ナノメータ) ~ 約250nm の範囲の放射線を強く吸収する。

【0014】

該新規組成物のポリマーは以下の構造を有する。

【0015】

【化4】



[0016]

「或中」

X は、 CO_2 、 O または SO_2 であり、そして n は0または1であり、 x は整数であり、そして y は0または整数であり、但し、 n が0の時は、 y は整数であり。

Rは、水素、ハロゲン、ニトロ、アルキル(C_1-C_4)、アルコキシ(C_1-C_4)またはエヌテル(C_1-C_4)であり、そしてmは1～4であり、

$R_1 \sim R_7$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、アルキル ($C_1 \sim C_4$)、脂環式基、アルコキシ ($C_1 \sim C_4$)、エステル ($C_1 \sim C_4$)、 CO_2 、(アルキル)OH、 CO_2 (アルキル) $COCH_2COCH_3$ であり、ここで更に、 R_7 及び R_6 は一緒になって飽和した環または無水物を形成する]

好ましくは、上記ポリマーは、ポリ(ヒドロキシスチレン-メチルメタクリレート)、ポリ(ヒドロキシフェニルメタクリレート-メチルメタクリレート)、ポリ(ヒドロキシフェニルメタクリレート)またはこれらの混合物である。

[0017]

上記熱酸発生剤は、90°Cを超える温度、好ましくは150 °Cを超える温度、より好ましくは190 °Cを超える温度で活性化される。

[0018]

該新規組成物の溶剤は、有機溶剤、特に毒性が低く、加えて良好なコーティング特性と溶解特性とを持った溶剤である。毒性が低いことで周知であり及び本組成物の固形成分を溶解するのに有用でもある、好ましく選択される有機溶剤は、プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレンジコールモノメチルエーテル(PGME)、乳酸エチル(EL)及び2-ヘプタノンである。但

し、他の低毒性の溶剤も、単独でまたは混合物として使用できる。

【0019】

本発明は、該新規反射防止膜用コーティング組成物の層が与えられ、かつ非芳香族系ポリマー、光活性化合物及びフォトレジスト溶剤を含むフォトレジストの塗膜をその上に有する基体からなる物品にも関する。

【0020】

更に本発明は、基体上で像を形成する方法も含む。基体を、本発明の反射防止膜でコーティングしそして加熱して、残留溶剤の除去及び塗膜の不溶化を行う。次いで、フォトレジスト溶液からの膜を上記の反射防止膜の上に作り、そして更に加熱してフォトレジスト溶剤を実質的に除去する。このフォトレジスト膜を、約130nm～約300nmの範囲の紫外線を用いてマスクを通して像様露光し、ここで、上記フォトレジストは、好ましくは193nmに感度を示す非芳香族系のポリマーを含み、そして水性アルカリ性現像剤中で処理してフォトレジストパターンを得る。好ましくは、上記フォトレジストは、非芳香族系ポリマー、光活性化合物及びフォトレジスト溶剤を含む。上記基体は、現像段階の前及び後に加熱処理して、より高品質の像を得ることもできる。次いで、露光された反射防止膜を、通常は酸素含有プラズマ中で、ドライエッティングすることができ、この際、フォトレジストパターンはエッティングマスクとして働く。

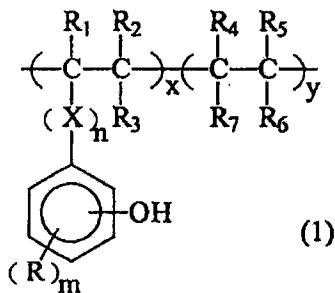
【0021】

【詳細な説明】

本発明は、ポリマー、架橋剤、熱酸発生剤及び溶剤組成物を含む、新規の反射防止膜用コーティング組成物に関する。更に本発明は、この組成物をフォトリソグラフィに使用する方法も含む。該新規組成物のポリマーは以下の構造を有する。

【0022】

【化5】



(1)

【0023】

[式中

Xは、 CO_2 、Oまたは SO_2 であり、そしてnは0または1であり、xは整数であり、そしてyは0または整数であり、但し n が0の場合は、yは整数であり、

Rは、水素、ハロゲン、ニトロ、アルキル($\text{C}_1\text{-C}_4$)、アルコキシ($\text{C}_1\text{-C}_4$)またはエステル($\text{C}_1\text{-C}_4$)であり、そしてmは1~4であり、

$R_1\sim R_7$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、アルキル($\text{C}_1\text{-C}_4$)、脂環式基、アルコキシ($\text{C}_1\text{-C}_4$)、エステル($\text{C}_1\text{-C}_4$)、 CO_2 、(アルキル)OH、 CO_2 (アルキル) $\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ であり、ここで更に、 R_7 及び R_6 は一緒になって、飽和した環または無水物を形成する】

このポリマーは、深紫外線領域の放射線を吸収するのに特に有効であり、約193nmでより一層有効である。

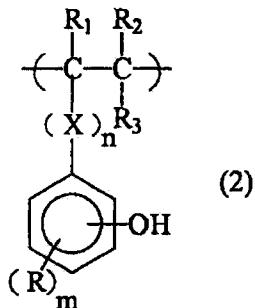
【0024】

本発明のポリマーは、フェノール単位だけからなるホモポリマーであることができ、この場合は、Xは CO_2 、Oまたは SO_2 であり、nは1、yは0である。このようなホモポリマーの一例は、ポリ(ヒドロキシフェニルメタクリレート)である。本発明は、主たるポリマー性成分としてはポリヒドロキシスチレンまたはノボラックは除く。

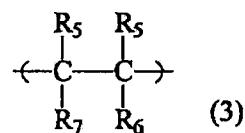
【0025】

本発明のポリマーには、以下の構造(2)の少なくとも一種のフェノール性繰返し単位及び以下の構造(3)の少なくとも一種の非芳香族性繰返し単位を含むコポリマーも含まれ得る。

【0026】
【化6】



【0027】
【化7】



【0028】

上記フェノール性単位は、架橋部位と深紫外線領域の吸収のための発色団の両方を提供する。ヒドロキシル基は、好ましくはオルト位またはパラ位に、より好ましくはパラ位に位置する。他の置換基は、これらが芳香族性のものではなく、かつ長波紫外線、すなわち320nm ~ 450nm の波長の吸収を導くかもしれない共役を含まないかぎり、芳香族環上に存在していてもよい。フェノールに共役する-N=N- または-C=C- などの置換基は除かれるであろう。芳香族環の置換基は、好ましくは、水素、アルキル、アルコキシ、エステル、ニトロまたはハロゲンであり、これらの例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、アセトキシ及びクロロ、より好ましくは水素、ニトロまたはアルキルである。フェノールは主鎖に直接または連結基Xを介して結合することができる。ここで、Xは、CO₂、SO₂またはO、好ましくはCO₂である。上記コポリマーは、反射防止膜に所望とされる特性に依存して、一種のフェノール性単位あるいは二種またはそれ以上のフェノール性単位の混合物からなることができる。ある種の性質、例えば粘着性、溶解性、吸光性

及び成膜性などを向上させるために種々の置換基を用いることができる。非芳香族性モノマーと重合するのに好ましいフェノール性モノマーは、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシフェニルメタクリレート、またはこれらの混合物である。

【0029】

非芳香族性単位は、芳香族基を含まない如何なる不飽和単位であってもよい。重合に有用なこのコモノマーの具体例は、アクリル酸もしくはメタクリル酸、アクリレート、メタクリレート、無水マレイン酸、アクリロニトリル、ビニルエーテルなどである。この非芳香族性コモノマーは、反射防止膜に所望とされる特性に依存して、単独でまたは二種またはそれ以上の非芳香族性コモノマーの混合物として使用できる。ある種の性質、例えば粘着性、溶解性、吸光性及び成膜性を向上させるために種々の置換基を用いることができる。

【0030】

コポリマー中のフェノール性単位と非芳香族性単位との比率は、反射防止膜に必要とされる性質に従って変動し得る。特にフェノール性モノマーとしてヒドロキシスチレンまたはその誘導体が使用された場合には、フェノール性単位は、好ましくは約35モル%～約65モル%、より好ましくは約45モル%～約55モル%の範囲である。

【0031】

該新規組成物の193nmでの吸光パラメータ(k)は、偏光解析法を用いて測定して約0.3～約0.7、好ましくは約0.5～約0.65の範囲である。屈折率(n)の値は、約1.25～約1.9の範囲である。該組成物の193nmでの良好な吸光特性のために、約40nmのオーテーの非常に薄い反射防止膜を使用することができる。これは、非芳香族系のフォトレジスト、例えば193nmに感応性のフォトレジストを用いた際に、そのフォトレジスト膜が薄くそして反射防止膜に対しエッチングマスクとして働くなければならない時に特に有利である。好ましくは、該反射防止膜の膜厚は150nm未満、より好ましくは90nm未満である。

【0032】

本発明のポリマーは、業界で公知の標準的な重合方法によって製造することができる。この様な方法の例は、フリーラジカルアニオンまたはカチオン共重合技

術である。このポリマーは、溶液重合、乳化重合、塊状重合、懸濁重合またはその他の類似の重合法によって合成することができる。またこのポリマーは、キャップされたモノマーから合成することもでき、例えばフェノール性モノマーのヒドロキシル基を、重合の前にアセトキシなどの基でブロックし、次いでポリマーの合成後にそのキャップを加水分解して、本新規組成物のポリマーを生成する。このコポリマーは、ランダム、ブロック、グラフトなどの様々な構造を有することができる。このポリマーの重量平均分子量は、1500～約50,000、好ましくは4,000～約30,000、より好ましくは5,000～約20,000の範囲であることができる。重量平均分子量が1,500未満であると、反射防止膜に良好な成膜性が得られず、一方、重量平均分子量が高すぎると、溶解性、貯蔵安定性などの性質が悪くなる恐れがある。

【0033】

本発明の組成物には様々な架橋剤を使用することができる。使用されたポリマーを酸の存在下に架橋し得るものであれば、如何なる適当な架橋剤でも使用することができる。このような架橋剤の例は、メラミン類、メチロール類、グリコルリル類、ヒドロキシアルキルアミド類、エポキシ及びエポキシアミン樹脂、ブロックドイソシアネート類、及びジビニルモノマーである。ヘキサメトキシメチルメラミンなどのメラミン類、テトラキス（メトキシメチル）グリコルリルなどのグリコルリル類、及び2,6-ビスヒドロキシメチルp-クレゾールなどの芳香族メチロール類が好ましい。

【0034】

本発明の熱酸発生剤は、90°Cより高く、250°C未満の温度に加熱された際に、酸を発生する化合物である。この酸は、架橋剤と一緒にになってポリマーを架橋させる。熱処理した後の該反射防止膜は、フォトレジストをコーティングするのに使用した溶剤中に不溶性になり、更には、フォトレジストを像形成するのに使用するアルカリ性現像剤にも不溶性である。好ましくは、該熱酸発生剤は、90°Cで、より好ましくは150°Cで、更により好ましくは190°Cで活性化する。該反射防止膜は、塗膜を架橋させるのに十分な期間、加熱する。熱酸発生剤の例は、ニトロベンジルトシレート類、例えば2-ニトロベンジルトシレート、2,4-ジニトロベ

ンジルトシレート、2,6-ジニトロベンジルトシレート、4-ニトロベンジルトシレート；ニトロベンジルベンゼンスルホネート類、例えば2-トリフルオロメチル-6-ニトロベンジル4-クロロベンゼンスルホネート、2-トリフルオロメチル-6-ニトロベンジル4-ニトロベンゼンスルホネート；フェノールスルホネートエステル類、例えばフェニル、4-メトキシベンゼンスルホネートである。

【0035】

該新規反射防止膜用コーティング組成物においては、遊離の酸も使用できるが、熱酸発生剤の方が好ましい。なぜならば、もしポリマーが溶液中で架橋し得る場合は、反射防止膜用コーティング組成物の溶液の貯蔵安定性は、時間が経つにつれ、酸の存在によって影響を受ける可能性があるからである。熱酸発生剤は、反射防止膜を基体上で加熱した時にしか活性化されない。ポリマーを効果的に架橋させるには熱酸発生剤が好ましいが、加熱することによってポリマーが架橋する場合には、ポリマーと架橋剤を含む反射防止膜用コーティング組成物を使用することもできる。

【0036】

本組成物中でのコポリマーの量は、この組成物の固体部分に対して、約90重量%～約50重量%、好ましくは約85重量%～約70重量%、より好ましくは約80重量%～約70重量%の範囲で変動し得る。本組成物中での架橋剤の量は、この組成物の固体部分に対して、5重量%～約50重量%、好ましくは15重量%～約30重量%の範囲で変動し得る。本組成物中での熱酸発生剤の量は、この組成物の固体部分に対して0.1重量%～約5重量%、好ましくは0.5重量%～約3重量%、より好ましくは1重量%～約2重量%の範囲で変動し得る。

【0037】

本組成物に混合物としてまたは単独で使用できる典型的な溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、及び乳酸エチル(EL)、2-ヘプタノン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、及びガムマブチロラクトンであり、但し、PGME、PGMEA及びELまたはこれらの混合物が好ましい。毒性が低く、良好なコーティング特性及び溶解特性を持つ溶剤が一般的に好まれる。

【0038】

該反射防止膜用コーティング組成物は、本発明のコポリマー、架橋剤及び熱酸発生剤と、適當な溶剤または溶剤混合物を含む。該コーティング組成物の性能を高めるために他の成分を加えてもよく、このような他の成分には、例えばモノマニ性染料、低級アルコール、表面平滑化剤、粘着性促進剤、消泡剤などがある。他のポリマー、例えばノボラック、ポリヒドロキシスチレン、ポリメチルメタクリレート及びポリアクリレートなどは、該コーティング組成物の性能が悪影響を受けない限り加えてもよい。このポリマーの量は、好ましくは、該組成物の全固形物の50重量%未満、より好ましくは20重量%未満、更により好ましくは10重量%未満に維持される。

該反射防止膜は基体の上にコーティングされ、更にドライエッティングに付されるので、半導体デバイスの性質が悪影響を受けないように、膜が十分に金属イオン濃度が低いこと及び十分な純度を有することが望まれる。それゆえ、金属イオン濃度を低め及び異物を減らすために、ポリマーの溶液をイオン交換カラム中に通したり、濾過及び抽出するなどの処理が使用できる。

【0039】

該反射防止膜用コーティング組成物は、当業者には周知の技術、例えば浸漬法、回転塗布法または吹付け法を用いて基体上にコーティングされる。該反射防止膜の膜厚は約20nm～約200nmの範囲である。最適な膜厚は、当業界において周知な通り、定在波がフォトレジストに観測されないところで決定される。予期できないことには、該新規組成物では、その膜の優れた吸光性及び屈折率特性のために、非常に薄い塗膜を使用できることが見出された。この塗膜は、残留溶剤を除去し及び架橋を誘発するのに十分な時間、ホットプレート上または熱対流炉で更に加熱され、これによって該反射防止膜が不溶化され、反射防止膜とフォトレジスト層との間の相互混合が阻止される。

【0040】

フォトレジストは、これに含まれる光活性化合物と該反射防止膜とが、像形成プロセスに使用する露光波長で吸光することを条件に、半導体工業において使用される如何なるタイプのものでもよい。

【0041】

フォトレジスト組成物にはネガ型とポジ型の二つのタイプのものがある。ネガ型フォトレジスト組成物を像様露光した場合は、レジスト組成物の露光された領域が現像剤溶液に対して溶けにくくなり（例えば、架橋反応が起こる）、一方フォトレジスト膜の非露光領域はこのような溶液に対して比較的可溶性のまま維持される。それゆえ、露光したネガ型レジストを現像剤で処理することにより、フォトレジスト膜の非露光領域が除去され、そして膜にネガ型の像が形成される。それにより、フォトレジスト組成物が付着していたその下の基体表面の所望の部分が裸出される。

【0042】

一方、ポジ型フォトレジスト組成物を像様露光した場合には、フォトレジスト組成物の露光された領域が現像剤溶液に対してより可溶性になり（例えば、転位反応が起こる）、そして非露光領域は、現像剤溶液に対して比較的不溶性のまま維持される。それゆえ、露光されたポジ型フォトレジストを現像剤で処理することにより、膜の露光領域が除去されそしてフォトレジスト膜にポジ型の像が形成する。この場合も、下にある表面の所望の部分が裸出される。

【0043】

ポジ型フォトレジスト組成物は、通常、ネガ型レジストよりも良好な解像能力及びパターン転写特性を有するため、現在これらはネガ型レジストよりも好まれている。フォトレジスト解像度とは、レジスト組成物が露光及び現像処理の後に、高いレベルの鋭い像縁をもってフォトマスクから基体へと転写できる最小の图形と定義される。現在、多くの製造用途において、1ミクロン未満のオーダーのレジスト解像度が必要とされている。さらに、現像したフォトレジストの壁の側面が基体に対してほぼ垂直であることが大概において望まれる。このようなレジスト膜の現像領域と非現像領域との間の明確な区分けが、マスク像の基体への正確なパターン転写を導く。このことは、最近の微細化傾向がデバイス上での微小寸法を小さくしているので、より一層重要になっている。

【0044】

半ミクロン以下の图形が必要な場合は、約130nm～約250nmの範囲の短波長に

感度を示すフォトレジストも使用できる。特に好ましいフォトレジストは、非芳香族系のポリマー、光酸発生剤、場合によっては溶解抑制剤、及び溶剤を含むものである。従来技術で公知の193nmに感度を示すフォトレジストは、欧州特許出願公開第794458号、国際特許出願公開第97/33198号及び米国特許第5,585,219号に記載されている。なお、これらの特許文献の内容は本書に掲載されたものとする。ただし、193nmに感度を示す如何なるフォトレジストでも、本発明の反射防止膜組成物の上に使用することができる。

【0045】

更に本発明の方法は、該新規反射防止膜で基体をコーティングすること、及びそのコーティング用溶剤を除去するのに十分であってかつその塗膜がフォトレジストのコーティング溶液または水性アルカリ性現像剤中に不溶性になるのに十分な程度までポリマーを架橋するのに十分な時間、温度でホットプレート上または熱対流炉で加熱することを含む。また、当業界において周知の方法を用いて、エッジビード除去剤を使用して基体の縁部の所を一掃することもできる。好ましい温度範囲は約90°C～約250°Cである。温度が90°C未満であると、溶剤の除去または架橋の程度が不十分であり、一方、250°Cを超える温度では、該組成物が化学的に不安定になることがある。次いで、フォトレジストの膜を該反射防止膜の上にコーティングしそしてペーク処理して、フォトレジスト溶剤を実質的に除去する。このフォトレジストは次いで像様露光し、そして水性現像剤で現像して、処理されたフォトレジストを除去する。現像剤は、好ましくは、例えば水酸化テトラメチルアンモニウムを含む水性アルカリ性溶液である。現像の前及び露光の後に任意の加熱処理段階を該プロセスに組み入れることができる。フォトレジストをコーティング及び像形成する方法は当業者には周知であり、使用した特定のレジストのタイプに合わせて最適化される。次いで、パターン生成された基体を適当なエッチャリング室でドライエッチャリングして反射防止膜の露光された部分を除去する。この際、残留したフォトレジストはエッチャリングマスクとして働く。

【0046】

反射防止膜とフォトレジストとの間に中間層を入れて、これらが混ざり合うのを防ぐこともでき、これも本発明の範囲内に含まれるものとする。この中間層は

溶剤から投入(casting)される不活性のポリマーであり、この例はポリスルホン類及びポリイミド類である。

【0047】

以下の具体例は、本発明の組成物を製造及び使用する方法の詳細な例示を与えるものである。しかし、これらの例は本発明の範囲をどのようにも限定または減縮することを意図したものではなく、本発明を実施するのに排他的に使用しなければならない条件、パラメータまたは値を与えるものと解釈すべきではない。

【0048】

【実施例】

例1

本発明の反射防止膜の上にコーティングするのに使用するフォトレジストを、メバロノラクトンメタクリレートと2-メチルアダマンチルメタクリレートとのコポリマー3.331 g、ジフェニルイオドニウムノナフルオロ-1-ブタンスルホネート0.1361 g、ピペリジンエタノール0.00265 g 及び乳酸エチル20 g を用いて調合した。この溶液を、0.45 μm及び0.2 μmのフィルターを用いて濾過した。このフォトレジスト溶液を500nm 厚でコーティングしそして115 °Cで60秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを、193nm 露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110 °Cで60秒間ベーク処理し、そして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した際のその線と空間のパターンは、許容できない定在波を示した。

例2 (比較例)

ポリ(4-ヒドロキシステレン)1.0 g、テトラキス(メトキシメチル)グリコルリル(ニュージャージー州、ウエスト・パターソン在のCytec Industriesから入手できるPowderlink^(R)) 0.299 g 及びp-ニトロベンジルトシレート0.013 g を乳酸エチル49.0 g 中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45 μm及び0.2 μmフィルターを通して濾過した。この反射防止膜用コーティング組成物でコーティングしたシリコンウェハを220 °Cの温度で60秒間ベーク処理し、次いでJ. A. Woollam^(R) VASE分光偏光解析計を用いて185 ~1000nm範囲で分光偏光解析法により分析することによってその反射防止

膜の n (屈折率) 及び k (吸光パラメータ) を得た。データは 6 つの入射角 (55 ~ 80° の範囲で 5° づつ変動させる) で 450 種の波長で収集し、2500 個を超える個々の偏光解析測定値を得た。全ての測定値は動的平均法 (dynamic averaging) を用いた。動的平均法は、ランプの出力が著しく下げる DUV 範囲において有用である。

【0049】

先ず、上記の膜が純粋な誘電体 (すなわち透明) であると仮定して、400 nm を超える波長範囲でこの膜を分析した。この分析により、一つの未知の膜厚、並びに長波長範囲について屈折率 n の実部を表す一組のコーチー係数が測定された。従前の分析から公知の膜厚を用いて、次いでデータを各々の波長で分析すると、各々の膜に対し一組の分散曲線 n (屈折率) 及び k (吸光パラメータ) が得られる。各々の膜をこの方法を用いて分析した。屈折率は 1.73 と測定され、そして吸光パラメータは 0.9013 であった。

【0050】

上記の反射防止膜用コーティング調合物の性能を、例 1 のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いて、シリコンウェハ上に厚さ約 40 nm の膜をコーティングし、そして 200 °C で 60 秒間ベーク処理した。次いで、例 1 からのフォトレジスト溶液を 500 nm の厚さでコーティングしそして 115 °C でベーク処理した。次いで、このウェハを 193 nm 露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを 110 °C で 60 秒間ベーク処理し、そして水酸化テトラメチルアンモニウムの 2.38 重量% 水溶液を用いて 60 秒間現像した。このフォトレジスト像には定在波が観察された。

例 3

ポリ(4-ヒドロキシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48)) 6 g、2.6 ビスピドロキシメチルp-クレゾール 1.8 g 及び p-トルエンスルホン酸一水和物 0.078 g を、乳酸エチルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの 1:1 混合物 48 g 中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を 0.45 μm 及び 0.2 μm フィルターを通して濾過した。この反射防止膜の n (屈折率) 及び k (吸光パラメータ) を例 2 に記載のようにして

得た。屈折率は1.466 そして吸光パラメータは0.576 であった。200 °Cで60秒間ベーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA) 中に60秒間浸漬した際のこの反射防止膜の膜厚損失分は1.8 %未満であった。この反射防止膜用コーティング調合物の性能を例1のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いて約40nmの厚さの膜をシリコンウェハ上にコーティングしそしてこれを200 °Cで60秒間ベーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nm の厚さでコーティングしそして115 °Cで60秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを193nm 露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110 °Cで60秒間ベーク処理し、水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した線及び空間のパターンは定在波を示さず、該底層反射防止膜の有効性が示された。

例4

ポリ(4-ヒドロキシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48)) 3 g、2.6 ビスピドロキシメチルp-クレゾール0.9 g 及びp-トルエンスルホン酸一水和物0.0039 g を、乳酸エチル27 g 中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45及び0.2 μ m フィルターを用いて濾過した。この反射防止膜のn (屈折率) 及びk (吸光パラメータ) を例2に記載のようにして求めた。屈折率は1.466 であり、そして吸光パラメータは0.576 であった。200 °Cで60秒間ベーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA) 中に60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜厚の損失分は0 % であった。例1のフォトレジストを用いてこの反射防止膜用コーティング調合物の性能を評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハ上に約40nmの厚さの膜をコーティングしそして200 °Cで60秒間ベーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nm の厚さでコーティングしそして115 °Cで60秒間ベーク処理した。次いでこのウェハを193nm 露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110 °Cで60秒間ベーク処理しそして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した際の線及び空間のパターンは定在波を示さず、該底層反

射防止膜の有効性が示された。

例5

ポリ(4-ヒドロキシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48)) 3 g、2.6 g ビスヒドロキシメチルp-クレゾール0.9 g 及びn-ニトロベンジルトシレート0.0039 g を、乳酸エチル27 g 中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を、0.45 μm 及び0.2 μm フィルターを通して濾過した。この反射防止膜の n (屈折率) 及び k (吸光パラメータ) を例2に記載のようにして求めた。屈折率は1.466 そして吸光パラメータは0.576 であった。200 °Cで60秒間ペーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA) 中に60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜の損失分は0 % であった。この反射防止膜用コーティング調合物の性能を例1のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハ上に約40nmの厚さの膜をコーティングしそして200 °Cで60秒間ペーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nm の厚さでコーティングしそしてこれを115 °Cで60秒間ペーク処理した。次いで、このウェハを193nm 露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110 °Cで60秒間ペーク処理し、そして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した線と空間のパターンは定在波を示さず、これにより該底層反射防止膜の有効性が示された。

例6

ポリ(4-ヒドロキシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48)) 3 g、Cymel™ 324 (ニュージャージー州、ウエスト・パターソン在のCytec Industries Inc. から入手できる) 0.9 g 及びp-ニトロベンジルトシレート0.0195 g を乳酸エチル27 g 中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45 μm 及び0.2 μm フィルターを通して濾過した。この反射防止膜の n (屈折率) 及び k (吸光パラメータ) を例2に記載のようにして求めた。屈折率は1.466 及び吸光パラメータは0.576 であった。200 °Cで60秒間ペーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA) 中に60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜厚の損失分は0 % であった。この反射防止

膜用コーティング調合物の性能を例 1 のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハ上に約40nm厚の膜をコーティングしそして200 °Cで60秒間ペーク処理した。次いで、例 1 のフォトレジスト溶液を500nm の厚さでコーティングしそして115 °Cで60秒間ペーク処理した。次いで、ウェハを193nm 露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110 °Cで60秒間ペーク処理しそして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した時のその線及び空間のパターンは定在波を示さず、これにより該底層反射防止膜の有効性が示された。

例 7

ポリ(4-ヒドロキシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48))0.75 g、Cymel[®] 324(ニュージャージー州、ウエスト・パターソン在のCytec Industries から入手できる)0.112 g、2,6-ビス(ヒドロキシメチルp-クレゾール)0.112 g 及びp-ニトロベンジルトリレート0.0097 g を乳酸エチル36.25 g 中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45 μm及び0.2 μmフィルターを通して濾過した。この反射防止膜のn(屈折率)及びk(吸光パラメータ)を例 2 に記載のようにして求めた。屈折率は1.452 及び吸光パラメータは0.555 であった。200 °Cで60秒間ペーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA) 中に60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜厚の損失分は0 %であった。この反射防止膜用コーティング調合物の性能を例 1 のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハ上に約40nm厚の膜をコーティングしそして200 °Cで60秒間ペーク処理した。次いで、例 1 のフォトレジスト溶液を500nm の厚さでコーティングしそして115 °Cで60秒間ペーク処理した。次いで、このウェハを193nm 露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110 °Cで60秒間ペーク処理し、そして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した際の線及び空間のパターンは定在波を示さず、それゆえ該底層反射防止膜の有効性が示された。

例 8

ポリ(4-ヒドロキシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48))0.75 g、テトラキス(メトキシメチル)グリコルリル(Powderlink[®]、ニュージャージー州、ウエストパターソン在のCytec Industriesから入手できる)0.224 g 及びp-ニトロベンジルトシレート0.0097 g を乳酸エチル36.25 g 中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45 μ m 及び0.2 μ m のフィルターを通して濾過した。この反射防止膜のn(屈折率)及びk(吸光パラメータ)を例2に記載のようにして求めた。屈折率は1.442 及び吸光パラメータは0.532 であった。200 °Cで60秒間ペーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)中に60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜厚の損失分は0%であった。この反射防止膜用コーティング調合物の性能を例1のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハに約40nmの厚さの膜をコーティングしそして20 °Cで60秒間ペーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nmの厚さでコーティングしそして115 °Cで60秒間ペーク処理した。次いでこのウェハを193nm露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110 °Cで60秒間ペーク処理しそして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した時の線及び空間のパターンは定在波を示さず、それゆえ該底層反射防止膜の有効性が示された。

例9

ポリ(4-ヒドロキシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48))0.75 g、ヘキサメトキシメチルメラミン0.13 g 及びp-ニトロベンジルトシレート0.0097 g を乳酸エチル36.25 g 中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45 μ m 及び0.2 μ m フィルターを通して濾過した。この反射防止膜のn(屈折率)及びk(吸光パラメータ)を例2に記載のようにして求めた。屈折率は1.445 及び吸光パラメータは0.545 であった。200 °Cで60秒間ペーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)中に60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜厚の損失分は0%であった。この反射防止膜用コーティング調合物の性能を、例1のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハに約

40nm厚の膜をコーティングしそして200 °Cで60秒間ペーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nm の厚さでコーティングしそして115 °Cで60秒間ペーク処理した。次いでこのウェハを193nm 露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110 °Cで60秒間ペーク処理しそして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した時のその線及び空間のパターンは定在波を示さず、それゆえ該底層反射防止膜の有効性が示された。

例10

ポリ(4-ヒドロキシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48))0.75 g、ヘキサメトキシメチルメラミン0.224 g 及びp-ニトロベンジルトリシレート0.0195 g を乳酸エチル36.25 g 中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45 μm及び0.2 μmフィルターを通して濾過した。この反射防止膜のn (屈折率) 及びk (吸光パラメータ) を例2に記載のようにして求めた。屈折率は1.455 及び吸光パラメータは0.536 であった。200 °Cで60秒間ペーク処理しそしてプロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA) 中に60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜厚の損失分は0%であった。この反射防止膜用コーティング調合物の性能を例1のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハ上に約40nm厚の膜をコーティングしそして200 °Cで60秒間ペーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nm の厚さでコーティングしそして115 °Cで60秒間ペーク処理した。次いでこのウェハを193nm 露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110 °Cで60秒間ペーク処理しそして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した時のその線と空間のパターンは定在波を示さず、それゆえ該底層反射防止膜の有効性が示された。

例11

ポリ(4-ヒドロキシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48))0.75 g、テトラキス(メトキシメチル) グリコルリル(Powderlink^(R)、ニュージャージー州、ウエスト・パターソン在のCytec Industriesから入手できる) 0.32 g 及びp-

ニトロベンジルトシレート0.0214 g を乳酸エチル36.40 g 中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45 μ m 及び0.2 μ m のフィルターを通して濾過した。この反射防止膜のn (屈折率) 及びk (吸光パラメータ) を例2に記載のようにして求めた。屈折率は1.456 及び吸光パラメータは0.542 であった。200 °Cで60秒間ペーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA) 中で60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜厚の損失分は0%であった。この反射防止膜用コーティング調合物の性能を例1のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハに約40nm厚の膜をコーティングしそして200 °Cで60秒間ペーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nmの厚さでコーティングしそして115 °Cで60秒間ペーク処理した。次いで、このウェハを193nm 露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110 °Cで60秒間ペーク処理しそして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した時の線と空間のパターンは定在波を示さず、それゆえ該底層反射防止膜の有効性が示された。

例12

2-ヒドロキシフェニルメタクリレート35.6 g (0.2モル) 及びメチルメタクリレート5.01 g (0.05 モル) を無水テトラヒドロフラン60.92 g 中に溶解し、そしてこの溶液に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)4.06 g を加えた。この内容物を窒素雰囲気下に70°Cで5時間攪拌した。その粘性のある溶液をイソプロパノールに注ぎ入れ、そして生じた析出物を洗浄しそしてイソプロパノール中で更に二回再析出させた。それによって40 g のポリマーが単離され、これを減圧下に乾燥した。

例13

例12で製造したポリ(2-ヒドロキシフェニルメタクリレート-コ-メチルメタクリレート)1.0 g、テトラキス(メトキシメチル)グリコルリル(Powderlink[®]、ニュージャージー州、ウエスト・パターソンのCytec Industriesから入手できる)0.32 g 及びp-ニトロベンジルトシレート0.013 g を乳酸エチル49.0 g 中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液

を0.45 μm 及び0.2 μm フィルターを通して濾過した。この反射防止膜の n (屈折率) 及び k (吸光パラメータ) を例2に記載のようにして求めた。屈折率は1.806 及び吸光パラメータは0.58であった。200 $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ペーク処理そしてプロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA) 中に60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜厚の損失分は0 %であった。この反射防止膜用コーティング調合物の性能を例1のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェア上に約40nm厚の膜をコーティングそして200 $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ペーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nm の厚さでコーティングそして115 $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ペーク処理した。次いで、このウェハを193nm 露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110 $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ペーク処理そして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した際のその線と空間のパターンは定在波を示さず、それゆえ該底層反射防止膜の有効性が示された。

例14

o-ヒドロキシフェニルメタクリレート53.4 g (0.3モル) を無水テトラヒドロフラン80.1 g 中に溶解し、そしてこの溶液に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)5.34 g を加えた。その内容物を窒素雰囲気下に70°Cで5時間攪拌した。その粘性のある溶液をイソプロパノール中に注ぎ入れ、そして生じた析出物を洗浄そしてイソプロパノール中で更に2回再析出させた。これによって40 g のポリマーが単離され、これを減圧下に乾燥した。

例15

例14で製造したポリ(2-ヒドロキシフェニルメタクリレート)1.0 g、テトラキス(メトキシメチル)グリコルリル(ニュージャージー州、ウエスト・パーション在のCytec Industriesから入手できるPowderlink[®])0.294 g 及びp-ニトロベンジルトシレート0.013 g を乳酸エチル49 g 中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45 μm 及び0.2 μm フィルターを通して濾過した。この反射防止膜用コーティング組成物でコーティングしたシリコンウェハを220 $^{\circ}\text{C}$ の温度で60秒間ペーク処理し、そして193nm で偏光解析

計により n 及び k 値を測定することによって、この反射防止膜の n (屈折率) 及び k (吸光パラメータ) を求めた。屈折率は1.8087及び吸光パラメータは0.652であった。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハ上に約40nm厚の膜をコーティングした。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nmの厚さでコーティングしそして115 °Cでベーク処理した。次いで、このウェハを193nm 露光ツールを用いて露光した。この露光されたウェハを110 °Cで60秒間ベーク処理し、そして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した時のその線及び空間のパターンは定在波を示さず、それゆえ該底層反射防止膜の有効性が示された。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年11月22日(2000.11.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

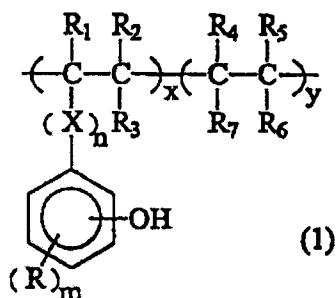
【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 各々組成物の固体部分に対して、約50～90重量%の割合の以下の構造
【化1】



〔式中、

Xは、CO₂、OまたはSO₂であり、そしてnは0または1であり、xは整数であり、そしてyは0または整数であり、但しnが0の時は、yは整数であり、

Rは、水素、ハロゲン、ニトロ、アルキル(C₁～C₄)、アルコキシ(C₁～C₄)またはエステル(C₁～C₄)であり、そしてmは1～4であり、

R₁～R₇は、互いに独立して、水素、ハロゲン、アルキル(C₁～C₄)、脂環式基、アルコキシ(C₁～C₄)、エステル(C₁～C₄)、CO₂、(アルキル)OH、CO₂(アルキル)COCH₂COCH₃であり、ここで更にR₇及びR₆は一緒になって、飽和した環または無水物を形成する]

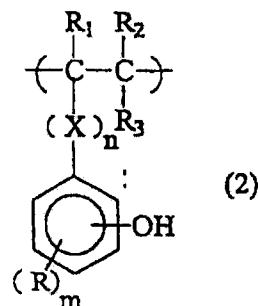
を有するポリマー、

5～約50重量%の割合の架橋剤、及び

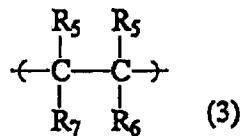
0.1 ~ 約 5 重量%の割合の熱酸発生剤、及び
溶剤、及び場合によっては
低級アルコール、酸、表面平滑化剤、粘着性促進剤、消泡剤、ノボラック、ポリ
ヒドロキシスチレン、ポリメチルメタクリレート及びポリアリレートから選択さ
れる一種またはそれ以上の成分、
を含む、フォトレジストのための反射防止膜を作るのに有用な組成物。

【請求項 2】 ポリマーが、以下の構造(2)を有する少なくとも一種のフェ
ノール性繰返し単位と、以下の構造(3)を有する少なくとも一種の非芳香族性繰
返し単位を含む、請求項 1 の組成物。

【化 2】



【化 3】



【式中、

X は CO_2 、 O または SO_2 であり、そして n は 0 または 1 であり、
R は、水素、ハロゲン、ニトロ、アルキル($\text{C}_1\text{-C}_4$)、アルコキシ($\text{C}_1\text{-C}_4$) また
はエステル($\text{C}_1\text{-C}_4$) であり、m は 1 ~ 4 であり、
 $\text{R}_1\sim\text{R}_7$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、アルキル($\text{C}_1\text{-C}_4$)、脂環式基、
アルコキシ($\text{C}_1\text{-C}_4$)、エステル($\text{C}_1\text{-C}_4$)、 CO_2 、(アルキル) OH 、 CO_2 (アル
キル) $\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ であり、更にここで、 R_7 及び R_6 は一緒に、飽和の環
または無水物を形成する】

【請求項3】 反射防止膜の吸光パラメータ(k)が、フォトレジストが感度を示す波長において0.3～0.7である、請求項1の組成物。

【請求項4】 非芳香族性単位が、コポリマーの少なくとも約35モル%を構成する、請求項2の組成物。

【請求項5】 架橋剤が、メラミン類、メチロール類、グリコルリル類、ヒドロキシアルキルアミド類、エポキシ樹脂、エポキシアミン樹脂、ブロックドイソシアネート類及びジビニルモノマーから選択される、請求項1の組成物。

【請求項6】 熱酸発生剤が、ニトロベンジルシレート類、ニトロベンジルベンゼンスルホネート類及びフェノール性スルホネート類から選択される、請求項1の組成物。

【請求項7】 熱酸発生剤が90°Cを超える温度、好ましくは150°Cを超える温度で活性化される、請求項1の組成物。

【請求項8】 溶剤が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサン、シクロヘキサン及びガムマブチロラクトンから選択される、請求項1の組成物。

【請求項9】 ポリマーが、ポリ(ヒドロキシスチレン-メチルメタクリレート)、ポリ(ヒドロキシフェニルメタクリレート-メチルメタクリレート)、ポリ(ヒドロキシフェニルメタクリレート)及びこれらの混合物から選択される、請求項1の組成物。

【請求項10】 ポリヒドロキシスチレン、ノボラック、ポリアリレート及びポリメチルメタクリレートの量が全固体物の50重量%未満である、請求項1の組成物。

【請求項11】 請求項1の反射防止膜用コーティング組成物の層を有し、かつ非芳香族系ポリマー、光活性化合物及びフォトレジスト溶剤を含むフォトレジストの塗膜を上記層の上に有する基体を含む物品。

【請求項12】

a) 請求項1の反射防止膜用コーティング組成物で基体をコーティングし、そしてこれをペーク処理し、

- b) この反射防止膜の上にフォトレジスト膜をコーティングし、そしてこれをベーク処理し、
- c) 上記フォトレジストを像様露光し、
- d) このフォトレジスト中の像を現像し、
- e) 場合によっては、上記の露光段階の後に基体をベーク処理する、ことを含む、像形成方法。

【請求項13】 フォトレジストが、130nm～220nmの範囲の波長で像様露光される、請求項12の方法。

【請求項14】 フォトレジストが、非芳香族系ポリマー、光活性化合物及びフォトレジスト溶剤を含む、請求項12の方法。

【請求項15】 反射防止膜を、90°Cを超える温度でベーク処理する、請求項12の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Filing No PCT/EP 99/08571
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G03F7/09 G03F7/038		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 G03F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 14832 A (CLARIANT INT LTD) 9 April 1998 (1998-04-09) page 5, line 11 - line 16 page 6, line 4 - line 18 page 8, line 25 -page 9, line 16 examples 15-17 claims 4-7,10-15,18,19	1-5,7, 10-13, 16,18, 19,21
X	WO 98 21038 A (SUN CHEMICAL CORP) 22 May 1998 (1998-05-22) page 3, line 1 - line 9 page 4, line 7 -page 6, line 2 examples 1-4,12,20,21 claims 1-5	1-7,10, 12,13,16
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
'E' earlier document but published on or after the international filing date		
'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)		
'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
'G' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
28 June 2000	06/07/2000	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Fiocco, M	

Form PCT/CA/210 (second sheet) (July 1992)

2

page 1 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International	Location No
PCT/EP 99/08571	

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 49602 A (CLARIANT INT LTD) 5 November 1998 (1998-11-05) page 6, line 8 -page 11, line 25 page 13, line 18 - line 24 -----	1-21
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198647 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1986-308958 XP002141156 & JP 61 228438 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD) , 11 October 1986 (1986-10-11) abstract -----	1-16
2		

Form PCT/GB/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International PCT/EP	Location No 99/08571
-------------------------	-------------------------

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9814832 A	09-04-1998	CN 1232550 A EP 0929842 A	20-10-1999 21-07-1999
WO 9821038 A	22-05-1998	US 5919601 A EP 0938413 A	06-07-1999 01-09-1999
WO 9849602 A	05-11-1998	US 5981145 A EP 0978015 A	09-11-1999 09-02-2000
JP 61228438 A	11-10-1986	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(72) 発明者 フィクナー・スタンレイ・エイ
アメリカ合衆国、ペンシルベニア州
18017、ペツレヘム、ティモシー・ドライ
ブ、386

(72) 発明者 オウバーランダー・ジョセフ・イー
アメリカ合衆国、ニュージャージー州
08865、フィリップスブルク、ウェックス
フォード・コート、31

(72) 発明者 サガン・ジョン・ピー
アメリカ合衆国、ニュージャージー州
07825、ブレアーズタウン、モット・ロー
ド、79

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA09 AA11 AA17 AB16
AC04 AC08 DA34
5F046 PA07